

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-216965

(P2001-216965A)

(43)公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4 G 0 4 8

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A 5 H 0 2 9

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-24635(P2000-24635)

(22)出願日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(71)出願人 00003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 竹内 要二

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

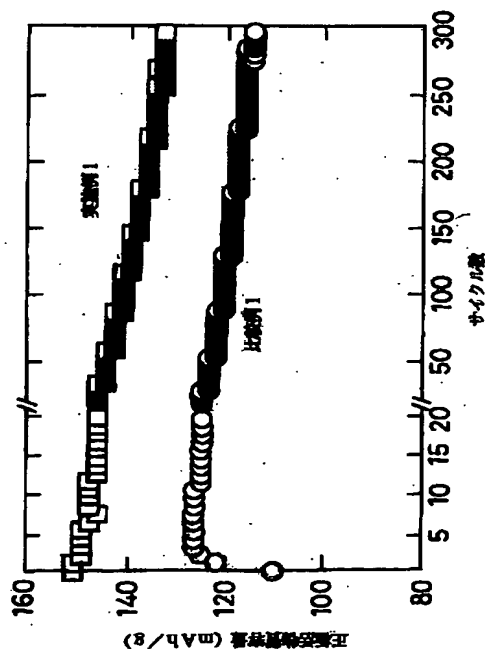
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極

(57)【要約】

【課題】 用いる活物質の種類と活物質密度を適正化することにより、安価でエネルギー密度が高く、かつサイクル特性、特に高温使用時におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできるリチウム二次電池用正極を提供する。

【解決手段】 活物質を結着剤で結着して形成されたリチウム二次電池用正極を、前記活物質を層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物とし、活物質密度（正極単位体積中に存在する活物質の重量）が、 $2.3 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3 \text{ g/cm}^3$ 以下となるように構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質を結着剤で結着して形成されたリチウム二次電池用正極であって、前記活物質は、層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物であり、活物質密度（正極単位体積中に存在する活物質の重量）は、 $2.3 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3 \text{ g/cm}^3$ 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 2】 前記層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物は、組成式  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.09$ ) で表されるものである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池に用いる正極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】携帯電話、パソコン等の小型化に伴い、エネルギー密度の高い二次電池が必要とされ、通信機器、情報関連機器の分野では、リチウム二次電池が広く普及するに至っている。また、資源問題、環境問題から、自動車の分野でも電気自動車に対する要望が高まり、電気自動車用電源等の大容量用途の二次電池として、安価であってかつ容量が大きく、サイクル特性が良好なリチウム二次電池の開発が急がれている。

【0003】現在、リチウム二次電池の正極活物質には、4V級の二次電池を構成できるものとして、層状岩塩構造の  $\text{LiCoO}_2$  が採用されるに至っている。 $\text{LiCoO}_2$  は、合成が容易でかつ取り扱いも比較的容易であることに加え、充放電サイクル特性において優れることから、この  $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質に使用する二次電池が主流となっている。

【0004】ところが、 $\text{LiCoO}_2$  を構成する元素であるコバルトは、資源量として少なく極めて高価な元素であることから、リチウム二次電池のコストを押し上げる大きな要因となっている。したがって、例えばリチウム二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な  $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】この  $\text{LiCoO}_2$  に代わって期待されるのが、 $\text{LiNiO}_2$  を代表的組成とする層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物である。コバルトと比較して安価なニッケルを構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量においては  $\text{LiCoO}_2$  と大差ないが実効容量（電池を構成した場合に実際取り出すことのできる容量）において優れるという利点から、大

な容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】ところが、このリチウムニッケル複合酸化物は、実効容量が大きいことにより充放電に伴い多くのリチウムを吸蔵・脱離するため、自身が大きな膨張・収縮を繰り返すことで構造が崩壊しやすいという欠点がある。したがって、電池を構成した場合に、繰り返される充放電によって電池の放電容量が減少するという、いわゆるサイクル劣化が問題となる。特に、電池反応が活性化する高温下では一層劣化が進むことから、例えば屋外放置される可能性のある電気自動車用電源等の用途の場合、高温下でのサイクル劣化の少ないことも二次電池に求められる重要な特性の一つとなる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、度重なる実験を経て、リチウム二次電池のサイクル劣化の機構、特に、リチウムニッケル複合酸化物を活物質とする正極に起因するサイクル劣化の機構を調査した。その結果、リチウムニッケル複合酸化物は、1次粒子が凝集結合してして2次粒子を形成する粒子構造となっており、充放電を繰り返すことで、1次粒子の膨張・収縮によるストレスから1次粒子がその結合を解かれることにより、2次粒子内の電子伝導性が悪化することが、サイクル劣化の主要原因であることが解った。

【0008】リチウム二次電池の正極は、活物質を結着剤で結着して形成されるが、この際、エネルギー密度の向上を目的として、プレス等の手段により、正極における活物質密度を高めることが行われている。本発明者は、このプレス等による手段での圧縮が、正極を緊密化させ、2次粒子内の電子伝導性を良好に保つ手段としても有効であると考えた。そこで、この考えの下、種々の活物質密度の正極を作製して実験を行ったが、活物質密度を高めるべく圧縮を行う場合、過度の圧縮は、その圧縮過程において、その圧縮力によって2次粒子が崩壊し、かえって正極の電子伝導性が悪化してしまうとの知見を得た。

【0009】本発明は、上記知見に基づくものであり、用いる活物質の種類と活物質密度を適正化することにより、安価でエネルギー密度が高く、かつサイクル特性、特に高温使用時におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできるリチウム二次電池用正極を提供することを課題としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用正極は、活物質を結着剤で結着して形成されたリチウム二次電池用正極であって、前記活物質は、層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物であり、活物質密度（正極単位体積中に存在する活物質の重量）は、 $2.3 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3 \text{ g/cm}^3$ 以下であることを特徴とする。

【0011】つまり、本発明のリチウム二次電池用正極

では、活物質に安価であってかつ放電容量の大きな層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を用いることで、リチウム二次電池自体を安価でかつエネルギー密度を高くすることができる。そしてそれに加え、上記所定範囲に緊密化された構造の正極とすることにより、充放電初期においても大きな放電容量を有し、繰り返される充放電によって生じるリチウムニッケル複合酸化物の2次粒子の崩壊に起因する正極内の電子伝導性の悪化を効率よく防止し、サイクル特性の良好なりチウム二次電池を構成することのできる正極となる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池用正極の実施形態について、正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物、正極の構成と製造、本正極を用いたリチウム二次電池の順に詳しく説明する。

【0013】〈リチウムニッケル複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池用正極においては、活物質として、層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を用いる。この層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物は、基本組成を $\text{LiNiO}_2$ とするもので、現在の主流をなす正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ と同じ結晶構造をしており、4V級のリチウム二次電池を構成できるものである。中心となる構成元素がNiであるため、安価なりチウム二次電池を構成することのできる正極活物質となり得る。

【0014】本発明のリチウム二次電池用正極では、上記基本組成のもの他、活物質としての特性を改善すべく、Niサイトの一部をリチウム元素で置換した組成式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ で表されるもの、Niサイトの一部を他の遷移金属元素等(Me)で置換した組成式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ で表されるもの等を用いることができる。また、化学量論組成のものだけでなく、Liサイト、Niサイト、Oサイト等に欠損等が生じている非化学量論組成のものをも用いることができる。さらにまた、上記種々のリチウムニッケル複合酸化物のうちいずれか1種を単独で活物質とするだけでなく、2種以上を混合して活物質とすることもできる。

【0015】本発明のリチウム二次電池用電極の活物質としては、Niサイトを2種の元素Co、Alで置換した組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.09$ )で表されるものを用いるのが望ましい。その理由を以下に説明する。

【0016】ここで $\text{LiNiO}_2$ の充放電による構造を追跡すると、その構造は六方晶→単斜晶→六方晶→層間の縮みと変化し、ほぼ六方晶を保ったまま充放電する $\text{LiCoO}_2$ と比較して、 $\text{LiNiO}_2$ はサイクル特性において劣るものとなっている。置換元素のうちのCoは、主に、結晶構造の転移の抑制(単斜晶領域の低減)という作用により、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化する役割を果たしている。また、Coには、元

素置換による容量低下を抑えるとともに、得られる複合酸化物 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ は全固溶型であり、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点がある。Coでの結晶構造安定化により、リチウム二次電池のサイクル特性は良好に保たれ、特に高温下での充放電および高温下での貯蔵による電池容量の劣化が抑制される。サイクル特性の改善効果を十分に発揮させるために、Coでの置換割合つまり組成式におけるyの値は $0.05 \leq y \leq 0.4$ とする。 $y < 0.05$ の場合は、結晶構造安定化が充分でないため、構成される二次電池のサイクル特性がやや劣り、 $y > 0.4$ の場合はリチウムニッケル複合酸化物の結晶性が低く容量が低下して好ましくないことに加え、正極活物質のコストが高くなり、比較的安価なりチウムニッケル複合酸化物の優位性を失うからである。

【0017】もう一つの置換元素であるAlは、主に、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるという役割を果たしている。この役割のため、Alでの置換割合、つまり組成式におけるzの値は、 $0.01 \leq z \leq 0.09$ とする。置換割合が小さく $z < 0.01$ の場合は、置換効果を十分に発揮できず、また、置換割合が大きく $z > 0.09$ の場合は、正極製造時の圧縮工程において2次粒子内の1次粒子の結合がとれる、つまり2次粒子が割れるという現象を引き起こし、電子伝導性が悪化して容量が低下してしまうため好ましくない。Alの置換割合が大きい場合に2次粒子の割れが発生する原因は定かではないが、結晶粒界付近にAlが偏在しており、より一層歪みが発生しやすいためであると考えられる。

【0018】上記リチウムニッケル複合酸化物は、その製造方法を限定するものではなく、例えば、固相反応法、共沈法、噴霧乾燥法等によって製造することができる。固相反応法による場合は、Li源となるリチウム化合物、Ni源となるニッケル化合物、必要に応じCo源となるコバルト化合物、Al源となるアルミニウム化合物等を、合成しようとするリチウムニッケル複合酸化物の構成元素の組成比に応じて混合させ、この混合物を700~900℃の温度下、酸素雰囲気あるいは空気中で、8~24時間焼成して合成することができる。この際、Li源となるリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム等を用いることができ、Ni源となるニッケル化合物には、水酸化ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co源となるコバルト化合物には、四酸化三コバルト、硝酸コバルト等を、Al源となるアルミニウム化合物には、硝酸アルミニウム等をそれぞれ用いることができる。

【0019】リチウムニッケル複合酸化物は、粉状体として用いる。この場合の粉体粒子構造は、1次粒子が凝集結合して2次粒子を形成する構造となっている。この1次粒子および2次粒子のそれぞれの粒子径も、正極活

物質としての特性を左右する要素となる。

【0020】本発明のリチウム二次電池用正極の活物質として用いるリチウムニッケル複合酸化物では、1次粒子の多くが $0.5\mu\text{m}$ 以上の粒子径であることが望ましい。具体的には、総数の80%以上が $0.5\mu\text{m}$ 以上である1次粒子が凝集結合して2次粒子を形成していることが望ましい。 $0.5\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する1次粒子が数多く凝集結合している2次粒子は、格子歪が多い粒界面積が広いと、正極製造の際の圧縮工程において、2次粒子が崩壊し易い構造となり、また、充放電におけるリチウムの吸蔵・脱離によっても、2次粒子が崩壊し易い構造となる。

【0021】また、本発明のリチウム二次電池用正極の活物質として用いるリチウムニッケル複合酸化物では、2次粒子の平均粒径が、 $4\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下のものを用いることが望ましい。平均粒径が $4\mu\text{m}$ 未満の場合は、結着剤と混合してペースト状の正極合材を調製する際にゲル化し、逆に、 $50\mu\text{m}$ 以上の場合は、粒子が大きすぎ、正極合材調製時に粒子の沈降が早く、いずれも塗工性が悪くなるからである。

【0022】さらに、本発明のリチウム二次電池用正極の活物質として用いるリチウムニッケル複合酸化物では、その比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが望ましい。比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、Liの吸蔵・脱離する面積が減少するため、ハイレート特性が低下することとなり、また、 $1\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合は、表面と結着剤が反応して正極合材がゲル化しやすく、塗工性が悪化するからである。なお、比表面積は、BET比表面積であり、液体窒素温度での窒素の物理的吸着を利用する方法により測定するものとする。

【0023】〈正極の構成および製造〉本発明のリチウム二次電池用正極は、上記リチウムニッケル複合酸化物を活物質とし、これを結着剤で結着して形成する。その構成および製造方法は、特に限定するものではなく。既に公知の形態に従えばよい。例えば、本発明のリチウム二次電池用正極は、金属箔製の集電体の表面に、上記リチウムニッケル複合酸化物、導電材、結着剤を混合した正極合材を層状に結着させて形成することができる。

【0024】まず、活物質としての粉末状の上記リチウムニッケル複合酸化物と、導電材と、結着剤とを混合し、これらを分散させるための溶剤を添加して、ペースト状の正極合材を調製する。次に、この正極合材をアルミニウム箔等の正極集電体の表面に塗工機等により塗布し、乾燥して固形分のみの正極合材を層状に形成すれば良い。そしてこの後に、ロールプレス等の圧縮機により圧縮を行い、活物質密度を高める。この形態の正極はシート状であり、作製しようとする電池に適合する大きさに裁断等して完成させればよい。

【0025】なお、導電材は、正極の電気伝導性を確保

するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものでポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。また、分散させるための溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。なお、正極合材中の活物質、導電材、結着剤（固形分のみ）の混合比は、重量比において、正極活物質100重量部に対して、導電材2~20重量部、正極結着剤1~20重量部とすればよく、溶剤の添加量は、塗工機等の特性に応じ適量とすればよい。

【0026】本発明のリチウム二次電池用正極では、上記圧縮工程において、圧縮機の加圧力を調整すること等により、活物質密度を調整する。ここで活物質密度とは、正極単位体積中に存在する活物質の重量を意味し、上記実施形態においては、単位面積当たりの正極合材の重量と合材層の層厚から単位体積当たりの正極合材重量を求め、これに正極合材中における活物質の重量比（活物質となるリチウムニッケル複合酸化物、導電材および結着剤（固形分のみ）総重量に対するリチウムニッケル複合酸化物の重量比）を乗じたものが、活物質密度となる。

【0027】活物質密度が高い正極は、強い加圧力により圧縮され、緊密化したものとなっている。本発明のリチウム二次電池用正極では、活物質密度を $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下となるように正極を構成する。活物質密度が $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合は、体積エネルギー密度が低いことに加え、緊密化されていないため、充放電の繰り返しにより、リチウムニッケル複合酸化物の2次粒子が容易に崩壊する（割れる）ことで、サイクル特性が良好なものとはならない。逆に、 $3\text{g}/\text{cm}^3$ を超える正極を製造しようとする場合は、強い加圧力にて圧縮しなければならず、圧縮の際に2次粒子が崩壊し、その結果、リチウム二次電池を完成させた初期においても、その二次電池の放電容量は小さいものになってしまうからである。

【0028】〈リチウム二次電池〉本発明のリチウム二次電池用電極の利用形態であるリチウム二次電池は、特にその構成を限定するものではなく、既に公知のリチウム二次電池の構成に従えばよい。

【0029】本発明のリチウム二次電池用正極を正極とし、これに対向させる負極は、金属リチウム、リチウム合金等を、シート状にして、あるいはシート状にしたものをニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成するものであってもよい。しかしデンドライトの析出等を考慮し、安全性に優れたリチウム二次電池とするために、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる炭素質を活物

質とする負極を用いることができる。使用できる炭素物質としては、天然あるいは人造の黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の粉状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成する。なお、炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0030】本発明のリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池では、一般のリチウム二次電池と同様、正極および負極の他に、正極と負極の間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を構成要素とする。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0031】以上のように構成される本発明の電極を用いたリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池が完成させられる。

【0032】以上、本発明のリチウム二次電池用正極の実施形態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のリチウム二次電池用正極は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

#### 【0033】

【実施例】上記実施形態に基づき、実際に、NiサイトをCoおよびAlで置換した種々組成有するリチウムニッケル複合酸化物を活物質に用い、活物質密度を適正な範囲とした正極を、実施例として作製した。また、比較例として、活物質密度が適正な範囲から外れる正極をも作製した。そして、これら実施例および比較例

のそれぞれの正極を用いて、18650型円筒形リチウム二次電池を作製し、充放電サイクル試験を行うことで、本発明のリチウム二次電池用正極の特性が優れていることを確認した。以下に、これらについて説明する。

【0034】〈実施例1のリチウム二次電池用正極〉本正極では、活物質として、組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を用いた。この $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、2Mの $\text{NH}_3$ 水溶液の1Lに、1.9Mの硝酸ニッケル水溶液50mLと0.1Mの硝酸コバルト水溶液50mLとの混合水溶液を、1.5mL/minの速度で滴下し、同時に4Mの水酸化ナトリウム水溶液を1.5mL/minの速度で滴下し、ニッケルコバルト複合水酸化物を析出させ、こうして得られたニッケルコバルト複合水酸化物270gと、水酸化アルミニウム32gと、水酸化リチウム-水和物138.5gとを混合し、この混合物を酸素雰囲気下、800℃で24時間焼成することにより合成した。なお、この $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ は、電子顕微鏡で観察できる粒子径が0.8~3μmの1次粒子が凝集結合し、平均粒径が13μmの2次粒子として形成されており、また、BET比表面積が0.3m<sup>2</sup>/gであった。

【0035】まず、上記 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の85重量部に、導電材としてのカーボンブラックを10重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部それぞれ混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加し、ペースト状の正極合材を調製した。次いで、このペースト状の正極合材をアルミニウム箔集電体の表面に塗布し、乾燥させ、固形分のみからなる層状の正極合材を有する正極を作製した。さらに、ロールプレスを用い、所定の加圧力を加えてこの正極を圧縮し、活物質密度が2.3g/cm<sup>3</sup>となるように調整した。こうして完成した正極を、実施例1のリチウム二次電池用正極とした。

【0036】〈実施例2のリチウム二次電池用正極〉本正極は、上記実施例1の正極の製造において、ロールプレスを用いた圧縮工程での加圧力を変更し、活物質密度が2.5g/cm<sup>3</sup>となるように調整した正極である。他の構成は、実施例1の場合と同じであり、本正極を実施例2のリチウム二次電池用正極とした。

【0037】〈実施例3のリチウム二次電池用正極〉本正極は、上記実施例1の正極の製造において、ロールプレスを用いた圧縮工程での加圧力を変更し、活物質密度が3.0g/cm<sup>3</sup>となるように調整した正極である。他の構成は、実施例1の場合と同じであり、本正極を実施例2のリチウム二次電池用正極とした。

【0038】〈実施例4のリチウム二次電池用正極〉本正極では、組成式 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を活物質とした。この $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ は、上

記実施例1で示す製造方法においてそれぞれの原料の混合比を変更させることにより合成したものである。1次粒子の粒子径、2次粒子の平均粒径、BET比表面積については、実施例1の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と同程度であることを確認した。

【0039】上記 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ を活物質とし、上記実施例1に示す方法により、正極を作製した。活物質を除き、実施例1の正極と同じ構成であり、活物質密度は、圧縮工程の加圧力を変更することで $2.5\text{ g/cm}^3$ となるように調整し、この正極を、実

【0040】〈実施例5のリチウム二次電池用正極〉本正極では、組成式 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を活物質とした。この $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ は、上記実施例1で示す製造方法においてそれぞれの原料の混合比を変更させることにより合成したものである。1次粒子の粒子径、2次粒子の平均粒径、BET比表面積については、実施例1の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と同程度であることを確認した。

【0041】上記 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を活物質とし、上記実施例1に示す方法により、正極を作製した。活物質を除き、実施例1の正極と同じ構成であり、活物質密度は、圧縮工程の加圧力を変更することで $2.5\text{ g/cm}^3$ となるように調整し、この正極を、実施例5のリチウム二次電池用正極とした。

【0042】〈実施例6のリチウム二次電池用正極〉本正極では、組成式 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を活物質とした。この $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ は、上記実施例1で示す製造方法においてそれぞれの原料の混合比を変更させることにより合成したものである。1次粒子の粒子径、2次粒子の平均粒径、BET比表面積については、実施例1の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と同程度であることを確認した。

【0043】上記 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を活物質とし、上記実施例1に示す方法により、正極を作製した。活物質を除き、実施例1の正極と同じ構成であり、活物質密度は、圧縮工程の加圧力を変更することで $2.5\text{ g/cm}^3$ となるように調整し、この正極を、実施例6のリチウム二次電池用正極とした。

【0044】〈実施例7のリチウム二次電池用正極〉本正極では、組成式 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を活物質とした。この $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ は、上記実施例1で示す製造方法においてそれぞれの原料の混合比を変更させることにより合成したものである。1次粒子の粒子径、2次粒子の平均粒径、BET比表面積については、実施例1の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と同程度であることを確認した。

【0045】上記 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を活物質とし、上記実施例1に示す方法により、正極を作製した。活物質を除き、実施例1の正極と同じ構成であり、活物質密度は、圧縮工程の加圧力を変更することで $2.5\text{ g/cm}^3$ となるように調整し、この正極を、実施例7のリチウム二次電池用正極とした。

【0046】〈実施例8のリチウム二次電池用正極〉本正極では、組成式 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を活物質とした。この $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ は、上記実施例1で示す製造方法においてそれぞれの原料の混合比を変更させることにより合成したものである。1次粒子の粒子径、2次粒子の平均粒径、BET比表面積については、実施例1の $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ と同程度であることを確認した。

【0047】上記 $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ を活物質とし、上記実施例1に示す方法により、正極を作製した。活物質を除き、実施例1の正極と同じ構成であり、活物質密度は、圧縮工程の加圧力を変更することで $2.5\text{ g/cm}^3$ となるように調整し、この正極を、実施例8のリチウム二次電池用正極とした。

【0048】〈比較例1のリチウム二次電池用正極〉本正極は、活物質密度が、本発明のリチウム二次電池用正極における適正範囲を上回る正極である。上記実施例1の正極の製造において、ロールプレスを用いた圧縮工程での加圧力を変更し、活物質密度が $3.1\text{ g/cm}^3$ となるように調整した正極である。他の構成は、実施例1の場合と同じであり、本正極を比較例1のリチウム二次電池用正極とした。

【0049】〈比較例2のリチウム二次電池用正極〉本正極は、活物質密度が、本発明のリチウム二次電池用正極における適正範囲を下回る正極である。上記実施例1の正極の製造において、ロールプレスを用いた圧縮工程での加圧力を変更し、活物質密度が $2.2\text{ g/cm}^3$ となるように調整した正極である。他の構成は、実施例1の場合と同じであり、本正極を比較例2のリチウム二次電池用正極とした。

【0050】〈リチウム二次電池〉上記実施例および比較例のリチウム二次電池用正極をそれぞれ用いてリチウム二次電池を作製した。対向させる負極は、人造黒鉛の一種である黒鉛化メソフェーズ小球体(MCMB)を活物質とした。まず、MCMBの95重量部に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを5重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを添加し、ペースト状の負極合材を調製した。次いで、このペースト状の負極合材を銅箔集電体の表面に塗布し、乾燥させ、固形分のみからなる層状の負極合材を有する負極を作製した。さらに、ロールプレスを用い、所定の加圧力を加えてこの負極を圧縮し、活物質密度が $1.1\text{ g/cm}^3$ となるように調整した。

【0051】上記それぞれ正極と負極と間にポリエチレン製セパレータを挟んでこれらを捲回しロール状の電極体を形成した。そして、その電極体を電池ケースに挿設し、非水電解液を注入し、その電池ケースを密閉してリチウム二次電池を完成させた。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で7:3に混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1Mの濃度で溶解したものをを用いた。

【0052】実施例1のリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池を実施例1のリチウム二次電池とし、以下同様に実施例2～実施例8、比較例1、比較例2のリチウム二次電池用正極を用いたリチウム二次電池を、それぞれ実施例2～実施例8、比較例1、比較例2のリチウム二次電池とした。

【0053】〈充放電サイクル試験〉上記実施例および比較例のリチウム二次電池に対して充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、リチウム二次電池が実際に使用される上限温度と見込まれる60℃の高温環境下で行った。その条件は、充電終止電圧4.1Vまで電流密度2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電を行った後、放電終止電圧3.0Vまで電流密度2mA/cm<sup>2</sup>の定電

\*流で放電を行うサイクルを1サイクルとし、これを300サイクルまで繰り返して、各サイクルにおける放電容量を測定するものとした。

【0054】この充放電サイクル試験の結果として、それぞれのリチウム二次電池の正極活物質単位重量当たりの初期放電容量(1サイクル目の放電容量)、300サイクル後の容量維持率(300サイクル目の放電容量/5サイクル目の放電容量×100%)、電池内部抵抗を、それぞれの正極の活物質としたリチウムニッケル複合酸化物の組成およびそれぞれの正極の活物質密度とともに、下記表1に示す。なお、電池内部抵抗は、5サイクル目の充放電における充放電電流、平均充電電圧および平均放電電圧から、{電池内部抵抗=(平均充電電圧-平均放電電圧)/2/電流}という式を使って計算により求めた値である。また、代表的な例として、実施例1および比較例1のリチウム二次電池の各サイクルにおける正極活物質単位重量当たりの放電容量を図1に示す。

【0055】

【表1】

	正極活物質組成	正極活物質密度 (g/cm <sup>3</sup> )	初期放電容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	電池内部抵抗 (mΩ)
実施例1	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.3	155	87	108
実施例2	↑	2.5	152	92	100
実施例3	↑	3.0	148	80	115
実施例4	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.5	145	89	112
実施例5	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	↑	162	81	105
実施例6	$\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	↑	168	82	101
実施例7	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	↑	142	88	97
実施例8	$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	↑	110	92	205
比較例1	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	3.1	108	90	198
比較例2	↑	2.2	145	69	105

【0056】〈それぞれのリチウム二次電池用正極の特性評価〉図1を参照しつつ、上記表1のデータを分析すれば、以下のことが判る。同じリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用い正極活物質密度の異なる実施例1～実施例3、比較例1、比較例2のリチウム二次電池に関するデータを比較すれば、正極の活物質密度が2.3g/cm<sup>3</sup>を下回る比較例2のリチウム二次電池

が容量維持率において低い値を示しているのに対して、正極の活物質密度が2.3g/cm<sup>3</sup>以上である実施例1～実施例3、比較例1のリチウム二次電池は、容量維持率が高く、良好な高温サイクル特性を示している。

【0057】しかし、正極の活物質密度が3g/cm<sup>3</sup>を上回る比較例1のリチウム二次電池は、初期充放電容量が小さく、また、サイクルが進行していない段階から

電池内部抵抗が高いリチウム二次電池となっている。このことは、正極製造の際の高い加圧力による圧縮で、既にリチウムニッケル複合酸化物の2次粒子が崩壊してしまっている結果と考えられる。

【0058】以上の結果を総合すれば、層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を活性物質とする正極においては、活性物質密度が $2.3 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ の範囲にある本発明のリチウム二次電池用正極が、放電容量が大きくかつサイクル特性、特に高温サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる正極となり得ることが確認できる。なお、比較例1のリチウム二次電池は、サイクルが進行していない段階での電池内部抵抗は小さい値となっているが、サイクル特性が良好でないことから、サイクルの進行につれてその値が大きくなるものと考えられる。

【0059】次に、正極活性物質密度が同じ値であり、組成の異なるリチウムニッケル複合酸化物を正極活性物質として用いた実施例2、実施例4～実施例8のリチウムに関するデータを比較すれば、Niサイトを置換するAlの置換割合の大きな比較例8のリチウム二次電池は、容量維持率においては良好な値を示すものの、サイクルが進行していない段階から電池内部抵抗が大きく、初期放電容量が小さいことが判る。この結果からすれば、Niサ

イトの一部をCoおよびAlで置換した層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を活性物質とする本発明のリチウム二次電池用正極においては、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.09$ ) で表される範囲のものを活性物質とすることにより、容量が大きくかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる正極となることが確認できる。

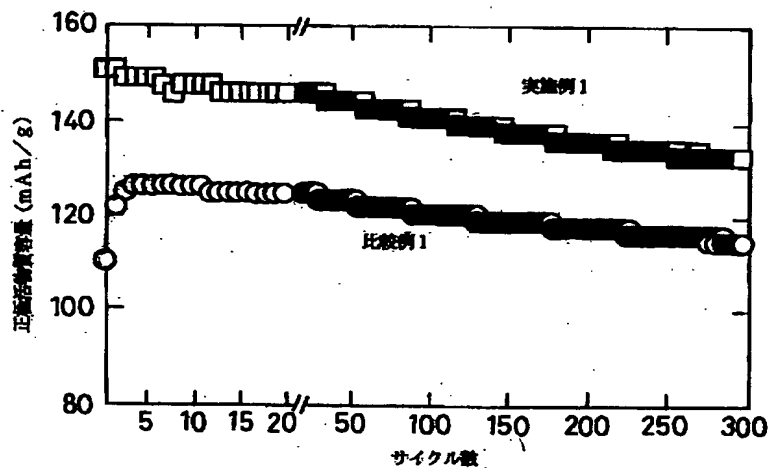
#### 【0060】

10 【発明の効果】本発明は、リチウム二次電池用正極において、活性物質を層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物とし、活性物質密度を $2.3 \text{ g/cm}^3$ 以上 $3 \text{ g/cm}^3$ 以下となるように構成するものである。このように構成された本発明のリチウム二次電池用正極を用いることにより、そのリチウム二次電池は、安価であって、放電容量が大きく、つまりエネルギー密度が高く、かつ、サイクル特性、特に高温使用時におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

#### 【図面の簡単な説明】

20 【図1】 充放電サイクル試験の代表的結果として、実施例1および比較例1のリチウム二次電池の各サイクルの正極単位重量当たりの放電容量を示す。

【図1】





フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD03 AD06 AE05  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AM03  
AM04 AM05 AM07 HJ02 HJ08  
5H050 AA07 BA17 CA08 CB08 EA24  
FA17 FA19 HA02 HA08 HA13